

GO/ZIF-8 改性聚偏氟乙烯中空纤维膜 制备及抗污染性能研究

刘子豪¹, 王海涛¹, 常 娜², 刘 鹏³, 耿慧彬⁴, 刘恩彬¹,
许以农³, 李忠华^{3*}, 陈董根^{3*}

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387;

2. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387;

3. 浙江津膜环境科技有限公司, 绍兴 312000; 4. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜在水处理领域应用广泛,但在实际运行过程中易发生膜污染,制约其长期稳定运行。氧化石墨烯(GO)纳米材料改性的膜抗污染性能优异,但会出现膜通量下降、结构不稳定等问题。本研究以聚多巴胺(PDA)为共价接枝媒介,接枝GO为改性层,以GO含氧基团为配位位点,促进ZIF-8原位生长,成功制备了PVDF-GO/ZIF-8复合膜,实现了膜过滤性能与稳定性提升。实验结果表明,GO接枝使膜亲水性和电负性显著增强,以牛血清白蛋白(BSA)作为模型污染物,GO膜水通量恢复率从57.01%提升至79.65%,抗污染性能增强;引入ZIF-8后,纯水通量由GO膜的334.35 L/(m²·h)提升至558.65 L/(m²·h),同时复合膜在污染循环过滤实验中仍保持较高通量恢复率,并表现出更好的抗压与运行稳定性,为水处理高性能分离膜制备提供了新思路。

关键词: PVDF 中空纤维膜; 超滤; 氧化石墨烯; ZIF-8; 抗污染

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0180-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.018

随着水资源短缺与水体污染问题的日益严重,对高效、稳定的水处理技术的需求也日益迫切。膜分离技术因其高效、节能的特点,已成为解决水资源问题的关键途径之一^[1]。聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)中空纤维膜因优异的机械强度和化学稳定性广泛应用于市政污水处理、工业废水回用以及海水淡化预处理等领域^[2]。然而, PVDF膜固有的疏水性导致其在处理含蛋白质、油类、多糖等有机物的水体时极易发生膜污染,污染物

在膜表面和孔内的吸附、沉积会引发膜通量急剧下降并导致跨膜压差上升,进一步造成膜在实际运行中操作压力升高、清洗频繁、寿命缩短等问题,限制膜的工程化应用^[3-4]。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)具有独特的二维片层结构和丰富的含氧官能团,因此表现出良好的亲水性和分散性。通过GO改性后的膜材料表面的润湿性和抗污染能力显著提升,在制备具有超高透水性和抗污染能力膜时展现出巨大潜力,近年来引起了人们的广泛关

收稿日期: 2026-01-13; 修改稿收到日期: 2026-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFE0101000); 山东省重点研发计划项目(2022CXGC020416)资助

第一作者简介: 刘子豪(2002-),男,河北邯郸人,硕士研究生,研究方向为PVDF中空纤维膜的改性及其抗污染研究。

* 通讯作者,李忠华, E-mail: 2245959664@qq.com; 陈董根, E-mail: chendg@jinmo.com.cn

引用本文: 刘子豪,王海涛,常 娜,等. GO/ZIF-8 改性聚偏氟乙烯中空纤维膜制备及抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 180-192.

Citation: Liu Z H, Wang H T, Chang N, et al. Preparation of GO/ZIF-8 modified PVDF hollow fiber membranes and investigation of antifouling performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 180-192.

注^[5-6]。但 GO 改性膜在运行中,由于其亲水性会出现溶胀现象,GO 纳米片出现分层或微观空隙的压实^[7],从而对膜的稳定性产生不利影响,导致 GO 改性膜出现性能衰减速率加快、稳定性不足等问题,实际应用受限。

为了使 GO 改性中空纤维膜在长期运行中保持结构稳定,现有研究已进行相关探索^[8-9]。Banjerdteerakul 等^[10]使用表面曲率更高的膜,以减少氧化石墨烯膜层状结构中皱纹和微缺陷的形成,但未能从根本上解决与分子筛效应和溶胀相关的问题。Zhang 等^[11]在 GO 膜层间生长氧化锌(ZnO)纳米颗粒,从而生成 rGO@ZnO 复合膜,ZnO 纳米颗粒扩大了纳米通道的尺寸并增强了膜的渗透性,但导致膜产生了非选择性的过滤通道。最近,具有均匀孔径且化学结构稳定的金属有机骨架材料(MOFs)被用于改性膜^[12-13]。Wang 等^[14]利用类石墨烯 MOF 纳米片(Cu-TCPP)和 GO 纳米片的混合分散体制备了 GO@Cu-TCPP 复合膜,插层的 Cu-TCPP 纳米片增强了复合膜的渗透性,但由于 GO 层缺陷修补效率较低,导致截留率较低。

在众多 MOFs 材料中,ZIF-8 属于沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)之一,由 Zn^{2+} 和 2-甲基咪唑通过配位键连接形成,具有类沸石的拓扑结构。ZIF-8 具有较高的热稳定性和化学稳定性且易于合成;其较小的孔径尺寸使其非常适合用于制备选择性渗透材料,是 GO 改性膜保持抗污染性能和渗透性的同时实现长期稳定性的优势掺杂材料^[15]。Zhang 等^[16]通过氧化石墨烯/硝酸锌/1-甲基咪唑分散体的真空辅助涂层制备了 GO@ZIF-L 复合膜,但由于 ZIF-L 纳米片在膜框架内不受控制地生长,利用氧化石墨烯和 ZIF-L 纳米片制备的 GO@ZIF-L 复合膜破坏了 ZIF-L 纳米片性能,导致其渗透性降低。Wu 等^[17]通过蚀刻法制备了具有空心结构且表面富含羟基的改性 ZIF-8 纳米颗粒,通过 π - π 相互作用与 GO 纳米片形成交联,增强了复合膜的结构稳定性;然而,该交联作用主要依赖于物理吸附和 π - π 堆积,且 ZIF-8 生长较难控制。因此需要解决 ZIF-8 在 GO 片层的可控原位生长与均匀负载,使其抑制 GO 片层压实与溶胀,稳定层间通道,保持膜的高渗透性与长期运行稳定性。ZIF-8 晶体的生长模式和形态取决于溶剂特性,例如极性、黏度以及溶剂和溶质(金属和配体)之间的界面张力^[18]。Shen 等^[19]研究表明,甲醇

(MeOH)可以调节 ZIF-8 纳米晶体成核和生长速率之间的平衡;并且使用甲醇为溶剂可以缓解 GO 的溶胀。

鉴于上述情况,本研究通过 PDA 共价接枝 GO,以 GO 含氧基团作为 ZIF-8 原位生长的配位位点,并选用甲醇作为溶剂控制 ZIF-8 原位生长,解决 GO 改性 PVDF 膜稳定性问题,同步提升膜渗透性能与分离性能;并通过长时间的过滤实验验证复合膜的连续运行稳定性和抗污染性能。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

商用 PVDF 中空纤维膜由浙江津膜环境科技有限公司提供;甲醇(MeOH, $\geq 99.8\%$)、浓盐酸(HCl, 37%)、氢氧化钠(NaOH, $\geq 98\%$)、氯化钠(NaCl, $\geq 99.5\%$)、氯化钾(KCl, $\geq 99.5\%$)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 , $\geq 99\%$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , $\geq 99.5\%$)、硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%]$ 、透析袋(分子量 8 000~14 000)均购自国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨烯水溶液(2 g/L)购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司;盐酸多巴胺($\geq 98\%$)、2-吗啉乙磺酸(MES, $\geq 99\%$)、牛血清白蛋白(BSA, $\geq 96\%$)、腐植酸(HA, $\geq 90\%$)和海藻酸钠(SA, 分析纯)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl, $\geq 99\%$)、2-甲基咪唑($\geq 98\%$)、1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl, $\geq 98.5\%$)、N-羟基琥珀酰亚胺(NHS, $\geq 98\%$)购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 实验方法

采用 PDA 将亲水性 GO 共价接枝到 PVDF 中空纤维膜表面,通过原位生长技术制备含有 ZIF-8 晶体的 GO 复合膜,如图 1 所示。

1.2.1 活化 GO

取 5 mL 质量浓度为 2 g/L 的 GO 分散液,加入 95 mL 预冷至 4 °C 的 0.01 mol/L MES 缓冲液(pH = 6.0)配置得到 0.1 g/LGO 溶液。将 GO 溶液置于冰浴条件下超声分散 20 min,获得均匀稳定的溶液。随后在 0~4 °C 冰浴与磁力搅拌条件下向分散后的 GO 溶液中缓慢加入 EDC·HCl 和 NHS,GO、EDC·HCl、NHS 质量比为 1:2:2。在冰浴中保持搅拌 1 h。反应后的混合液在 0~4 °C 透析 2 h,去除未参与反应的物质及副产物。

1.2.2 PVDF-GO 膜制备

原始 PVDF 中空纤维膜采用蒸馏水进行预浸润处理,预浸润后保持膜丝湿态备用,记为 M0。将 0.2 g 盐酸多巴胺溶解于 100 mL 0.05 mol/L Tris-HCl 缓冲液(pH=8.5)配置成多巴胺溶液。将膜

M0 浸入多巴胺溶液并置于 40 ℃ 恒温水浴锅中反应 3 h,取出膜丝后采用蒸馏水反复清洗。将已沉积 PDA 层的 PVDF 中空纤维膜浸入 0.1 g/L 活化 GO 溶液,25 ℃ 下反应 3 h。制备的膜为 PVDF-GO 膜,命名为 M1。

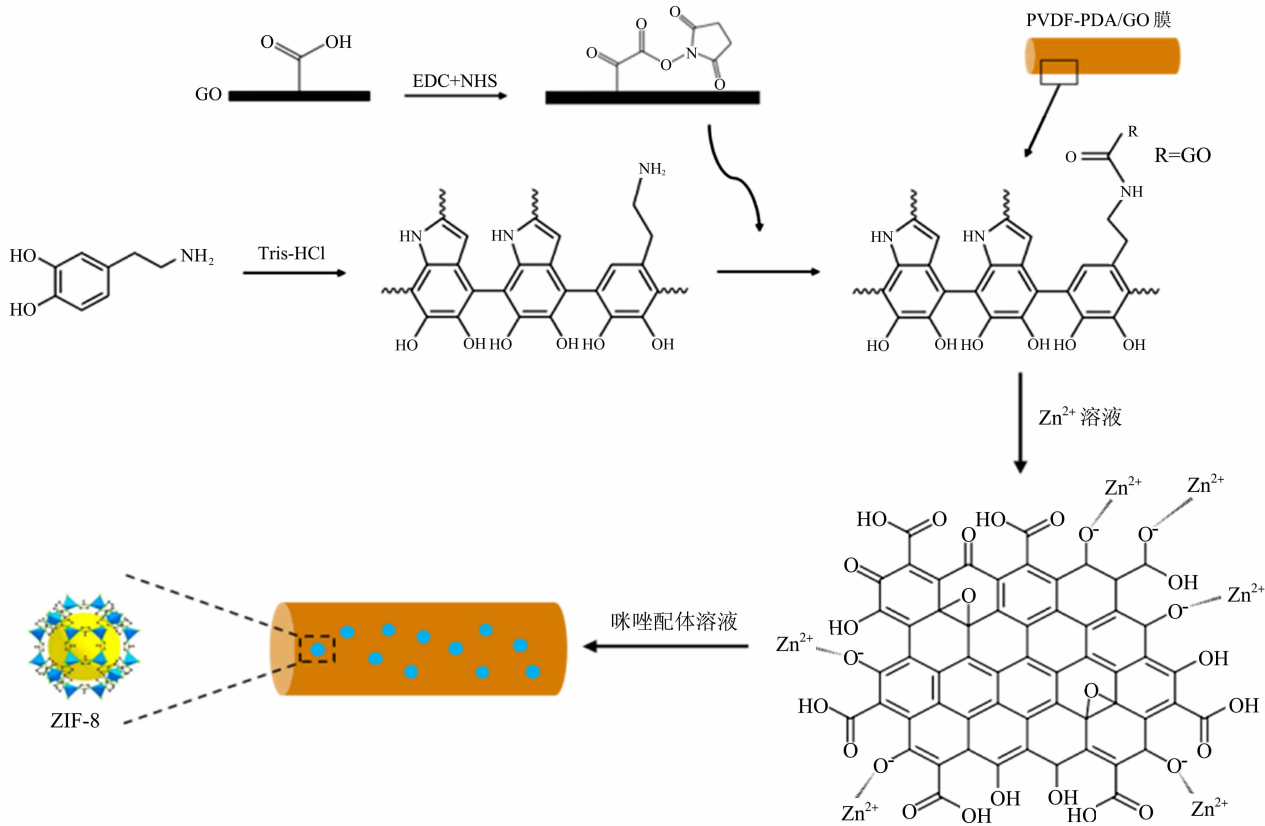


图 1 PVDF-GO/ZIF-8 膜制备流程图

Fig.1 Fabrication flowchart of PVDF-GO/ZIF-8 membrane

1.2.3 PVDF-GO/ZIF-8 膜制备

将膜 M1 浸入 0.3 g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(甲醇为溶剂)1~3 h;然后再将膜浸入 3 g/L 2-甲基咪唑溶液(甲醇为溶剂)中 3 h,以生长 ZIF-8 纳米晶体,制备 PVDF-GO/ZIF-8 复合膜。将在金属配体中浸泡时间 1、2、3 h 制备的膜分别命名为 M2、M3、M4。最后,将膜浸入甲醇中 15 min,取出干燥 1 h 后备用。

1.3 仪器与表征

膜的性能使用超滤分离实验装置(天津默世拓仪器设备有限公司)测试;膜的表面形貌由场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司)表征;使用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet iS50, 美国 ThermoFisher 公司)表征膜的官能团类型;采用 X 射线光电子能谱

仪(XPS, Escalab Xi+, 美国 ThermoFisher 公司)分析膜表面元素组成;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8DISCOVER, 日本 Rigaku 公司)分析原子结构;利用膜表面接触角测定仪(500F4, 美国 RaméHart 公司)测定膜的水接触角;使用固体表面 Zeta 电位测试仪(SURPASS-3, 奥地利 Anton Paar surpass 公司)测定膜的 Zeta 电位;用紫外分光光度计(UV3600, 日本 Shimadzu 公司)测定过滤前后污染物溶液的浓度。

1.4 中空纤维膜过滤实验及抗污染性能测试

采用自制膜过滤测试装置对中空纤维膜的过滤性能与抗污染性能进行系统测试。在 0.1 MPa 操作压力下,对膜样品进行 20 min 纯水预压处理,待水通量稳定后,接取产水并测定初始纯水通量。随

后,分别采用质量浓度为 1 g/L 的牛血清白蛋白(BSA)、腐植酸(HA)和海藻酸钠(SA)溶液作为模型污染物进行膜抗污染性能测试,运行时长 30 min,期间每 5 min 定时接取产水样品,通过紫外分光光度计测定污染物浓度,同步计算膜的实时过滤通量与污染物截留率。污染物溶液过滤 30 min 后,用纯水清洗膜表面,切换为纯水继续运行 30 min,接取产水测定清洗后纯水通量,此流程记为一个完整测试循环。每张膜样品均完成 3 次循环测试,基于循环中的通量变化、截留率稳定性及通量恢复情况,综合评价膜的过滤分离性能与抗污染性能。

纯水通量和污染物截留率分别按照式(1)和式(2)计算:

$$J_{w1}=\frac{V}{A\times t}\tag{1}$$

$$R=(1-C_p/C_f)\times 100\%\tag{2}$$

式中: J_{w1} 为纯水通量, $L/(m^2\cdot h)$; V 为过滤液体积, L ; t 为过滤时间, h ; A 为膜有效面积, m^2 ; R 为污染物截留率, $\%$; C_p 和 C_f 分别为膜渗透侧溶液和原液的污染物质量浓度, g/L ; 测试中所使用的 BSA、HA 和 SA 溶液均由磷酸盐缓冲液(PBS 缓冲液, $pH=7.4$)配置。

以通量恢复率(FRR, $\%$)和总污染率($R_t,\%$)考察分离膜抗污染性能,总污染率包括可逆污染率($R_r,\%$)和不可逆污染率($R_{ir},\%$),通过式(3)~式(6)计算:

$$FRR=J_{w2}/J_{w1}\times 100\%\tag{3}$$

$$R_t=(1-\frac{J_p}{J_{w1}})\times 100\%\tag{4}$$

$$R_r=(\frac{J_{w2}-J_p}{J_{w1}})\times 100\%\tag{5}$$

$$R_{ir}=(\frac{J_{w1}-J_{w2}}{J_{w1}})\times 100\%\tag{6}$$

式中: J_{w2} 为清洗后膜的纯水通量, $L/(m^2\cdot h)$; J_p 为污染物溶液的过滤水通量, $L/(m^2\cdot h)$ 。

1.5 中空纤维膜的稳定性测试

分别在 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 MPa 下测试膜的纯水通量,研究操作压力对膜稳定性的影响;使用 BSA 溶液进行 48 h 连续运行实验,测试膜 M2 长期运行时的稳定性;将膜 M2 分别浸入 HCl 溶液($pH=2$)、NaOH 溶液($pH=12$)和质量分数为 3% NaCl 溶液 24 h 后,测试膜对 BSA 溶液的过滤性能变化验证膜的化学稳定性。

2 结果与讨论

2.1 膜表面化学组成分析

如图 2 所示,在所有膜的 ATR-FTIR 光谱中均表征出以聚偏氟乙烯膜为主体的特征峰基团。膜 M1 在约 $3\,400\,cm^{-1}$ 处出现更宽的 O—H 伸缩振动峰,并在约 $1\,730\,cm^{-1}$ 处出现 C=O 的伸缩振动峰,均为 GO 的特征峰,表明 GO 成功引入膜表面。进一步在 GO 层上原位生长 ZIF-8 后,膜 M2 在约 $760\,cm^{-1}$ 与 $690\,cm^{-1}$ 附近出现新的吸收峰,分别是 ZIF-8 结构中的 Zn—O 与 Zn—N 振动吸收峰,证明了 ZIF-8 纳米晶体的原位生长。与此同时,约 $1\,730\,cm^{-1}$ 处的羰基峰强度减弱,表明部分羧基与 Zn^{2+} 配位。由于 GO 的羧基分布于片层边缘,所以 ZIF-8 的原位生长优先发生于 GO 纳米片的边缘区域^[20]。

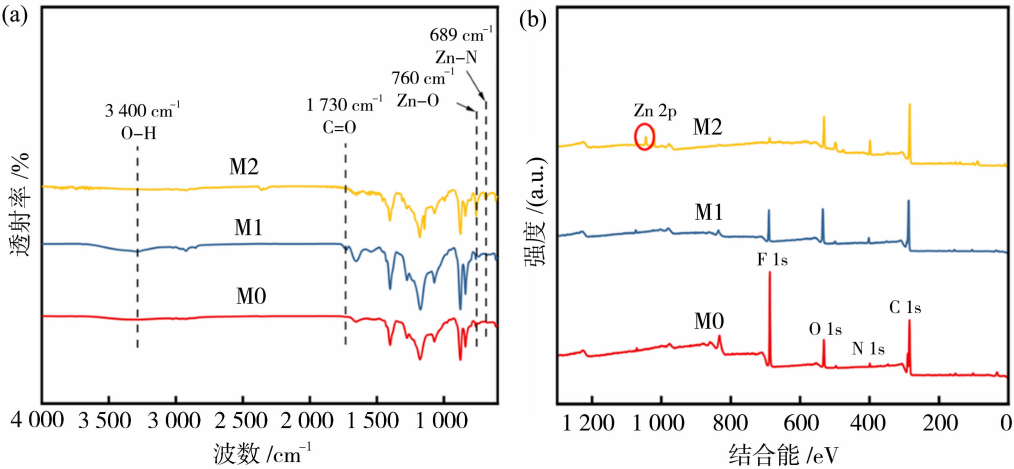


图 2 膜 M0、膜 M1 及膜 M2 的 ATR-FTIR 光谱(a)和 XPS 光谱(b)
Fig. 2 ATR-FTIR (a) and XPS spectra (b) of membrane M0, M1 and membrane M2

为进一步验证 GO 接枝及 ZIF-8 原位生长,对不同膜表面进行 XPS 表征,如图 2(b)和表 1 所示。可以看出,不同膜表面的元素组成发生了显著变化。膜 M0 表面以 C 和 F 为主,分别为 62.29%与 25.1%。经 PDA 将 GO 共价接枝后,膜 M1 表面 O 相对含量由 10.75%提升至 18.64%,N 相对含量由 1.85%提升至 4.23%,而 F 相对含量显著降至 3.31%,说明含氧、氮官能团丰富的 GO/PDA 覆盖层有效屏蔽了基体 PVDF 的含氟信号。进一步在 GO 层上原位生长 ZIF-8 得到膜 M2 后,表面 Zn 相对含

量为 3.99%,同时 N 相对含量进一步升至 10.52%,表明含锌和氮的 ZIF-8 在膜表面原位生长。

表 1 膜 M0、膜 M1 及膜 M2 的表面元素组成

膜样品	表面元素组成/%				
	C	N	O	F	Zn
M0	62.29	1.85	10.75	25.11	0
M1	73.82	4.23	18.64	3.31	0
M2	67.01	10.52	16.92	1.56	3.99

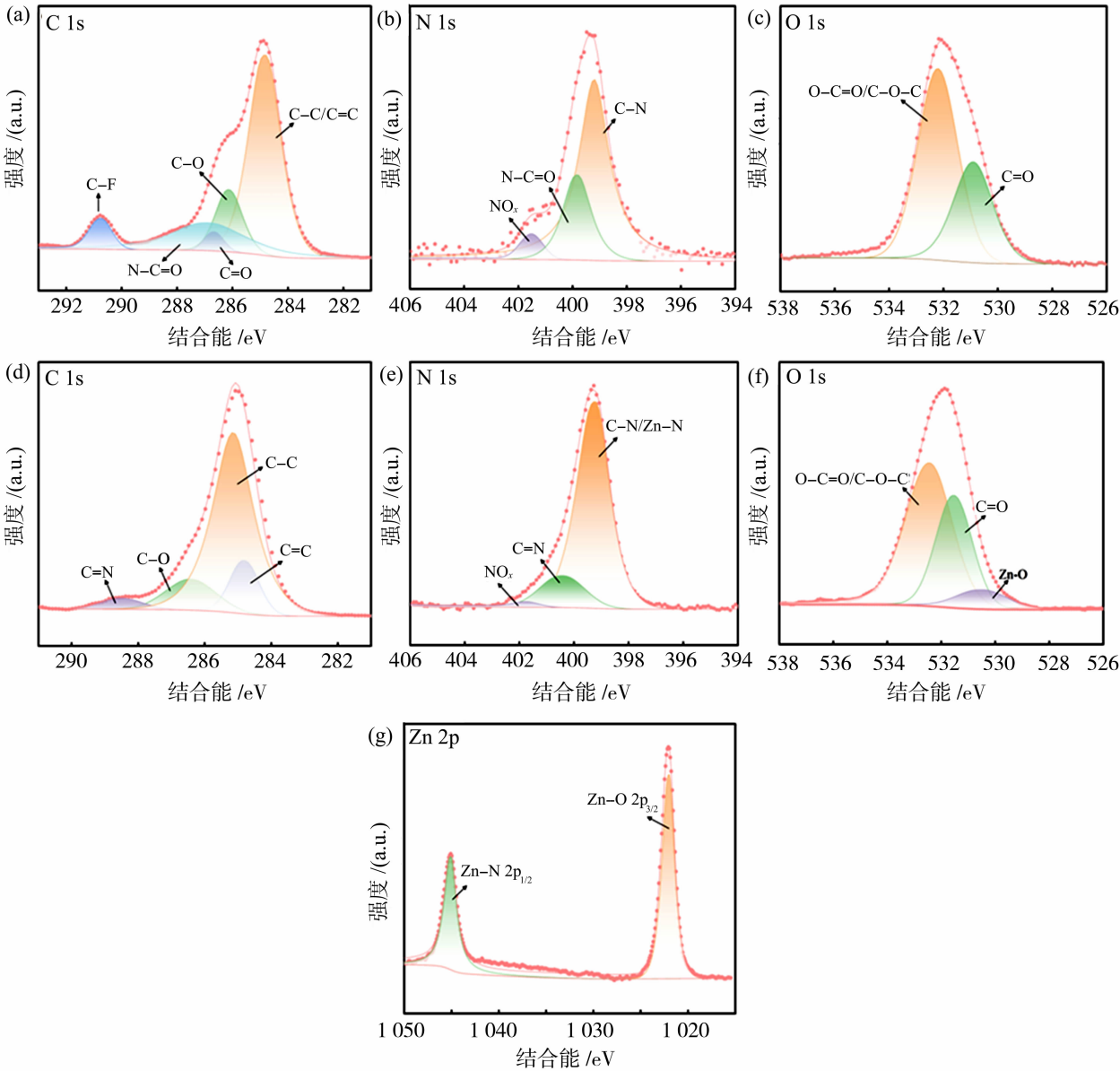


图 3 膜 M1 的 C 1s(a)、N 1s(b)、O 1s(c)和膜 M2 的 C 1s(d)、N 1s(e)、O 1s(f)、Zn 2p(g)的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) of membrane M1 and C 1s (d), N 1s (e), O 1s (f), Zn 2p (g) of membrane M2

利用 XPS 的高分辨率光谱研究了 GO 与 ZIF-8 之间的配位作用,如图 3 所示。对于膜 M1,如图 3(a) 所示,5 个峰的结合能分别为 284.8、286.18、286.7、286.8 和 290.38 eV,分别归属于 C—C、C—O、C=O、N—C=O 和 C—F 特征峰^[21]。与膜 M1 相比,膜 M2(图 3d)的 C—O 的结合能从 286.18 eV 上升到 286.58 eV,表明 ZIF-8 和 GO 的羟基之间发生配位作用^[22],该配位作用通过图 3(g)所示膜 M2 的 Zn 2p 光谱得到进一步证实,在结合能为 1 021.9 eV 和 1 044.9 eV 处分别对应 Zn—O 和 Zn—N。膜 M1 的 N1s 光谱在结合能为 399.18 eV 和 399.88 eV 处分别为 C—N 和 N—C=O 基团, N—C=O 表明 GO 的羧基与 PDA 表面氨基发生反应形成酰胺键,实现 GO 共价接枝^[23]。如图 3(e),膜 M2 的 N 1s 光谱在结合能为 399.28 eV 处对应 C—N 和 Zn—N 基团;在结合能为 400.8 eV 处的峰和膜 M2 C 1s 光谱在结合能为 288.58 eV 处的峰共同表明 C=N 基团的存在,为咪唑环特征峰^[24]。对比膜 M1 和 M2 的 O 1s 光谱[图 3(c)、3(f)],膜 M1 的 O 1s 光谱中结合能为 530.88 eV 处的 C=O 和 532.18 eV 处的 O—C=O 与 C—O—C 的结合能分别上升到 531.58 eV 和 532.48 eV,表明了膜 M2 中 O 原子的电子云密度降低,GO 与 ZIF-8 发生了配位作用,改变了 GO 表面氧的化学环境。这些结果表明了 GO 的共价接枝以及 ZIF-8 的原位生长。

如图 4 所示,GO/ZIF-8 的 XRD 图谱,显示出 ZIF-8 的特征衍射峰即(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)晶面所对应的衍射峰,这与文献报道^[25]的 ZIF-8 的 XRD 标准图谱一致。但是在 GO/ZIF-8 的图谱中缺少 GO 在 2θ 为 10.1° 时的特征峰,这是由于 ZIF-8 在 GO 表面原位生长时插入到层间,导致 GO 被剥离,GO 片层的有序堆叠被破坏,从而造成 GO 特征峰消失^[26]。在对复合膜进行 XRD 测试时未检测到 GO/ZIF-8 对应的特征峰,这可能是由于 GO/ZIF-8 的负载量较低,导致被 PVDF 基膜所覆盖,而且 PVDF 基膜的高表面曲率使特征峰检测变得困难^[27]。

2.2 膜表面的形貌分析

图 5(a)、5(b)为原始 PVDF 膜 M0 的多孔表面,表面孔洞分布密集且清晰,呈典型相分离形成的海绵孔隙结构;图 5(c)、5(d)显示了经过 GO 修饰后的膜 M1 表面,原有多孔表面被明显遮蔽。相较于原膜,GO 膜表面呈现出明显的层状和皱褶片状

结构,可观察到部分褶皱与片层堆叠现象^[28],片层状形貌反映了 GO 的二维层状结构特征,其表面含有大量含氧官能团,导致片层间出现一定程度的剥离与卷曲,呈现出二维氧化石墨烯的常见形态。图 5(e)、5(f)显示膜 M2 表面呈现出较为致密且均匀分布的颗粒状结构,颗粒形貌大多为近似多面体,边界清晰且颗粒尺寸相对均一,属于 ZIF-8 材料的特征形貌,表明 ZIF-8 晶体的成功负载,增加了膜表面粗糙度。

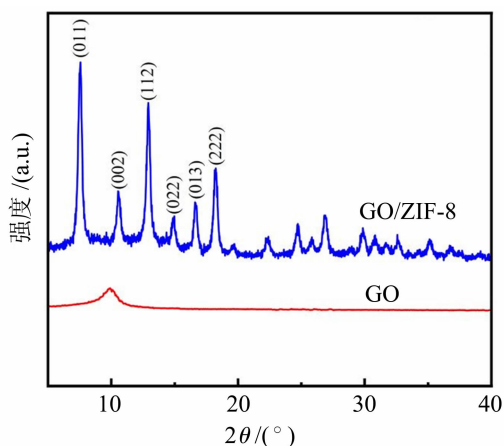


图 4 ZIF-8/GO 粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZIF-8/GO powder

2.3 膜的 Zeta 电位分析

Zeta 电位用于表征膜表面带电性质。如图 6 所示,三种膜的 Zeta 电位均随 pH 升高整体向负值方向移动,表明表面可解离基团在碱性条件下去质子化程度增加,从而提高了表面负电荷密度。膜 M0 在 pH 为 3~10 范围内仅表现为弱负电,表明其电荷密度较低,对多数在中性条件下带负电的天然有机物及细菌细胞的静电排斥作用有限,不利于抑制污染物的黏附,因而更易诱发膜污染。相比之下,膜 M1 在 pH<4 时呈正电,但在 pH 约为 4~5 附近跨越零电位后迅速转为负电,并在中性至碱性区间表现出三种膜中最负的电位,说明 GO 的引入使膜表面电荷密度明显提升。膜 M2 在所测试 pH 区间均保持稳定负电,但其绝对值介于膜 M0 与膜 M1 之间,这一结果可能是由于 ZIF-8 在 GO 表面原位生长过程中, Zn^{2+} 与 GO 含氧基团的配位,减少了膜上可自由解离基团的比例,从而使表面负电性相对减弱^[29],但相较于膜 M0 负电性仍显著增强。因此,膜 M2 在中性条件下同样具备有效的静电排斥作用,可有效降低膜污染。

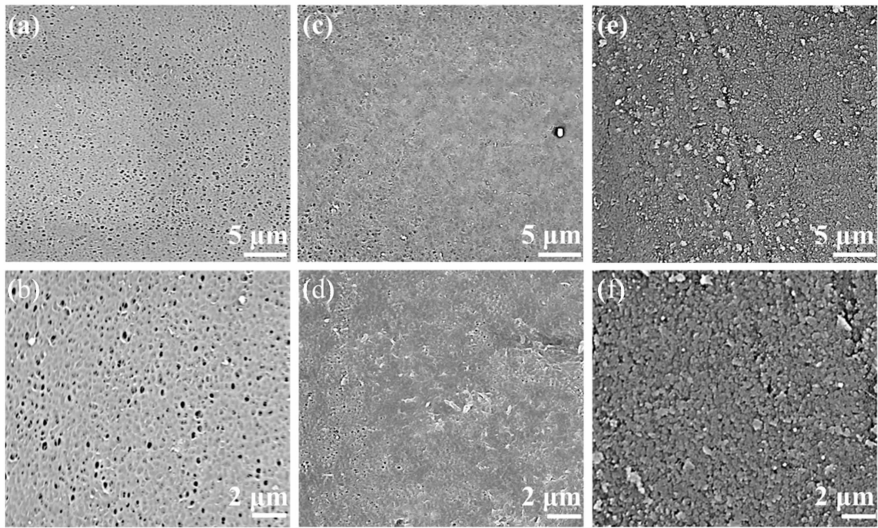


图 5 膜 M0[(a)、(b)]、膜 M1[(c)、(d)]及膜 M2[(e)、(f)]的表面 SEM 图

Fig. 5 Surface SEM images of membrane M0 [(a),(b)], M1 [(c),(d)] and M2 [(e),(f)]

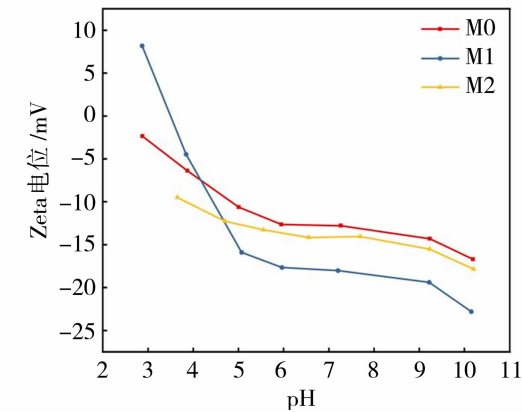


图 6 膜 M0、M1 及 M2 的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of membrane M0, M1 and M2

2.4 膜的亲水性分析

膜样品的水接触角如图 7 所示。膜 M0 的水接触角为 84.15°，表明其表面润湿性较差，呈现相对疏水特征。在膜表面接枝 GO 后，膜 M1 的水接触角降低至 60.53°，这是由于 PDA 层的儿茶酚羟基与 GO 的羟基、环氧基等含氧官能团协同提升亲水性，增强了膜表面水化层效应；降低了疏水性污染物的界面相互作用，从而提升膜的抗污染性能^[30]。随着 ZIF-8 含量增加，Zn²⁺ 与 GO 含氧官能团的配位作用占据了部分活性位点，导致膜 M2、M3、M4 的水接触角出现小幅度上升。但在 GO 添加量固定为 0.1 g/L 的条件下，ZIF-8 添加量的变化对接触角的影响并不显著，说明接触角的下降主要源于氧化石墨烯的引入，ZIF-8 负载对表面亲水性的贡献

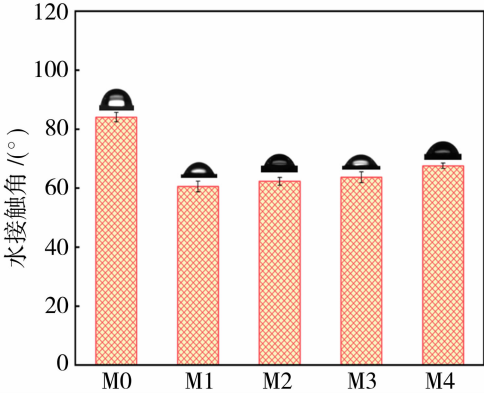


图 7 膜样品的水接触角

Fig. 7 Water contact angle of membranes

较小。

2.5 膜的分离性能

2.5.1 不同 Zn²⁺ 前驱体浓度对 GO/ZIF-8 复合膜分离性能影响

在固定生长时间为 3 h 条件下，改变 Zn²⁺ 浓度，测试膜水通量与 BSA 截留率，结果如图 8 所示。结果表明，随 Zn²⁺ 浓度升高，BSA 截留率仅小幅增加，并在 Zn²⁺ 质量浓度为 0.3 g/L 时趋于平台，但通量显著下降。该结果说明，在生长时间为 3 h、Zn²⁺ 质量浓度为 0.3 g/L 时，Zn²⁺ 已相对过量，浓度继续升高会使复合层更致密，从而增加传质阻力而非提升膜分离选择性。基于上述测试结果，后续实验固定 Zn²⁺ 浓度，采用生长时间来调控 ZIF-8 负载与生长程度，并讨论其对通量、截留率及抗污染性能的影响。

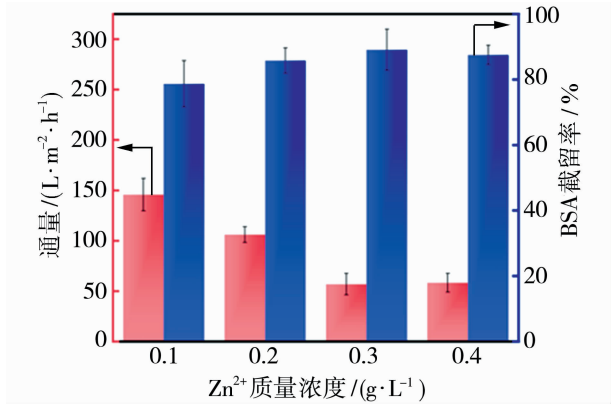


图 8 不同 Zn²⁺ 浓度对 GO/ZIF-8 复合膜水通量与 BSA 截留率影响

Fig. 8 The effect of different Zn²⁺ concentration on the water flux and BSA rejection of GO/ZIF-8 composite membranes

2.5.2 不同生长时间对 GO/ZIF-8 复合膜分离性能影响

图 9 为原膜以及改性膜的纯水渗透率和截留率测试结果。从图 9(a)中可以看到,与原膜相比,所有改性膜的纯水通量均出现下降,膜 M1 的纯水通量下降至 334.35 L/(m²·h),通量降幅最大。这是由于接枝 GO 后,膜表面大部分孔洞被 GO 层覆盖,

随着过滤时间变长,GO 层松散微观结构受到压力后被压实,纳米片之间的纳米孔道尺寸变小,导致膜 M1 的纯水通量下降^[31]。相比于膜 M1,加入 ZIF-8 后,膜纯水通量有所改善,膜 M2、M3 和 M4 呈现先升高后降低的趋势,膜 M2 的纯水通量最高,达到 558.65 L/(m²·h)。这是由于 ZIF-8 作为纳米支柱稳定并维持了层间通道结构,有效防止过滤过程中 GO 层的塌陷,降低了水分子传输阻力。随着在金属配体中浸泡时间的延长,过量的 ZIF-8 在 GO 层间及膜表面团聚,导致水力传质阻力增加,进而导致纯水通量降低。图 9(b)显示了膜过滤 BSA 溶液的通量和截留率,膜 M0 对 BSA 截留率仅为 13.36%,其他改性膜均表现出比膜 M0 更好的截留性能。膜 M1 的 BSA 截留率大幅提升,达到 75.15%,这是由于 GO 层覆盖了原膜的大部分孔洞使有效孔径减小;同时 Zeta 电位结果表明,GO 引入提高了膜表面负电性,对带负电的 BSA 产生静电排斥作用。随着在金属配体中浸泡时间的延长,膜 M2、M3、M4 对 BSA 截留率上升,最高达到 89.69%。这是由于 ZIF-8 晶体的负载量随着膜在金属溶液中浸泡时间延长而增大,ZIF-8 晶体选择性地修补了膜 M1 的缺陷^[27]。

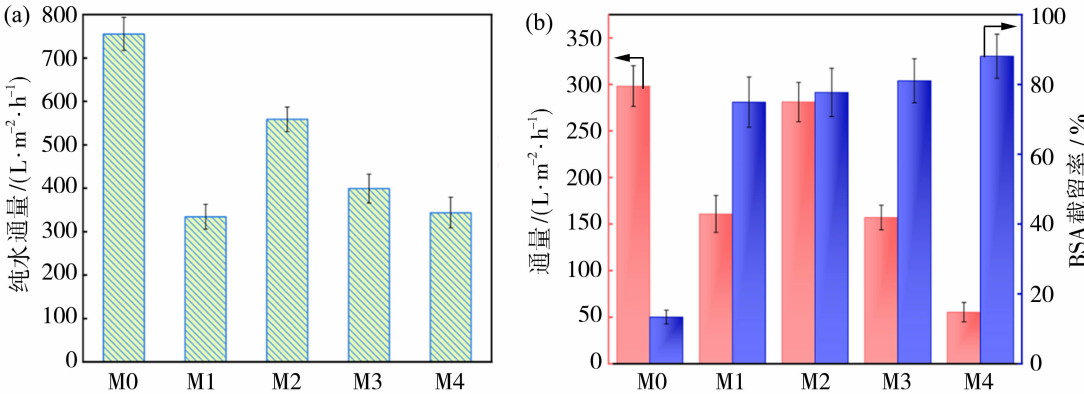


图 9 膜样品的纯水通量(a)及 BSA 过滤通量和截留率(b)

Fig. 9 Pure water flux (a) and BSA filtration flux and rejection (b) of membranes

2.6 膜的抗污染性能

以牛血清白蛋白(BSA)、腐植酸(HA)和海藻酸钠(SA)为模型污染物,通过三次循环过滤与清洗实验评估膜的抗污染性能,如图 10 所示。由图 10(a)、10(b)可知,在 BSA 污染实验中,经过三次循环清洗后,膜 M0 的 FRR 仅为 53.81%,R_{ir} 为 46.19%;膜 M1~M4 的 FRR 分别为 77.49%、79.65%、84.9%和 75.94%,R_{ir} 分别为 22.51%、

20.35%、15.09%和 24.07%。较低的 FRR 与较高的 R_{ir}说明膜 M0 存在严重的不可逆污染,污染物在膜表面吸附并向孔道内迁移沉积,难以通过水洗完全去除^[32]。如图 10(c)、10(d)所示,在 HA 污染实验中,膜 M0 的 FRR 低至 48.95%,R_{ir} 高达 51.03%,表明腐植酸会导致更严重的不可逆污染,这是由于 HA 具有芳香结构与多官能团特性,易在疏水截面吸附并造成膜污染。而膜 M1~

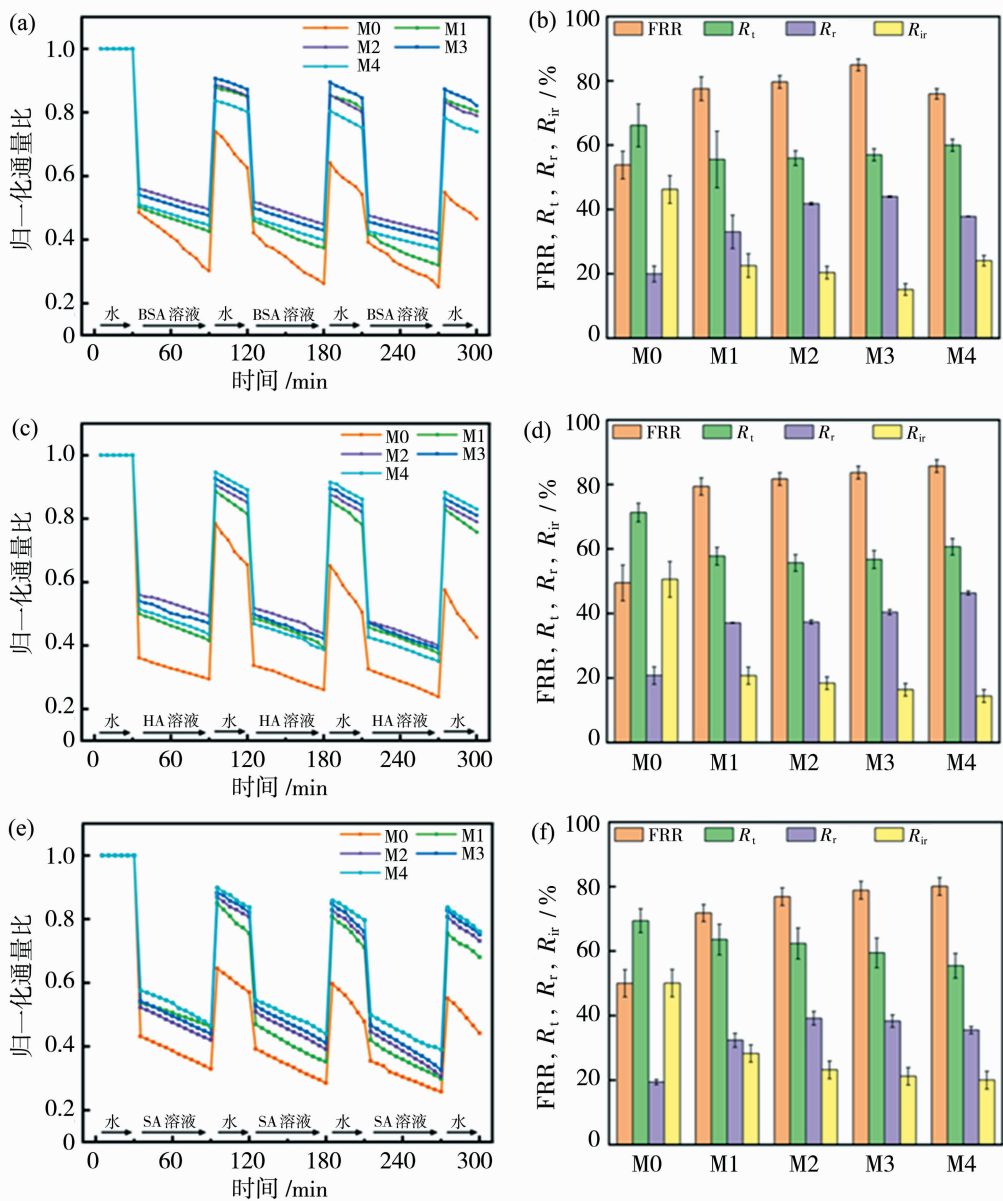


图 10 不同膜循环过滤实验及相应的抗污染性能图:BSA 料液[(a)、(b)]、HA 料液[(c)、(d)]和 SA 料液[(e)、(f)]
Fig. 10 Three-cycle filtration experiments of the membranes and the corresponding anti-fouling parameters:
BSA filtration [(a), (b)], HA filtration [(c), (d)] and SA filtration [(e), (f)]

M4 的 FRR 分别为 79.32%、81.65%、83.64% 和 85.65%， R_{ir} 分别为 20.68%、18.35%、16.35% 和 14.36%。如图 10(e)、10(f) 所示，过滤 SA 溶液时，膜 M0 的 FRR 为 49.98%， R_{ir} 为 50.01%；膜 M1~M4 的 FRR 分别为 71.77%、76.84%、78.83% 和 80.01%， R_{ir} 分别为 28.23%、23.16%、21.17% 和 19.99%。膜通量衰减程度在三类模型污染物中最为显著。这主要是由于 SA 分子链较长且易发生聚集，在过滤初期可迅速在膜表面形成滤饼层，造成膜孔堵塞，从而导致膜过滤通量在短时间内急剧下

降^[33]。膜 M0 在三种体系中均表现出较低 FRR 与较高 R_{ir} ，表明污染物更易黏附并导致不可逆污染。GO 接枝后，膜 M1 在 BSA、HA 和 SA 体系中的 FRR 均显著提高，结合水接触角和 Zeta 电位表征分析，这可能是因为 GO 引入后，膜表面亲水性与负电荷密度提高。GO 的含氧官能团促进形成稳定水化层，削弱污染物与膜表面的相互作用；同时，在中性 pH 条件下，多数有机污染物呈负电性，增强的负电性可以提高静电排斥，降低污染物初始吸附并抑制其向膜孔内迁移沉积，从而提升清洗可逆性。引

入 ZIF-8 后,随 ZIF-8 负载量增大,在三种污染体系下,膜 M2~M4 的 FRR 和 R_{ir} 与膜 M1 相比略微提升,说明 ZIF-8 的作用可能体现在使膜在保持较高抗污染性能的同时具备更好的稳定性与可清洗性,有利于长期运行的污染控制。由此可见,复合膜抗污染性能的提升主要是因为 GO 的水化层效应和静电排斥协同作用,而 ZIF-8 使膜保持更好的结构稳定性与可清洗性。

2.7 膜污染前后表面形貌分析

图 11 为膜 M2 在 BSA 溶液中循环过滤三次后膜表面 SEM 图。过滤前膜表面较均一,可观察到

分散的颗粒状凸起,表明 GO/ZIF-8 复合层成功构建并赋予膜表面一定粗糙度。经 BSA 循环过滤后膜表面出现连续覆盖层与局部团聚沉积,说明在膜表面形成明显污染层。经纯水冲洗后,表面形貌恢复,且未观察到明显裂纹或剥落,表明膜 M2 的复合层在循环过滤与水力冲洗过程中保持较好的结构稳定性,同时污染层以可逆沉积为主,膜具有良好的再生能力。

2.8 膜的稳定性能

不同操作压力下膜的纯水渗透率、BSA 溶液连续运行测试性能和膜的化学稳定性测试结果如图 12 所示。如图 12(a) 所示,膜 M1 与 M2 的纯水渗

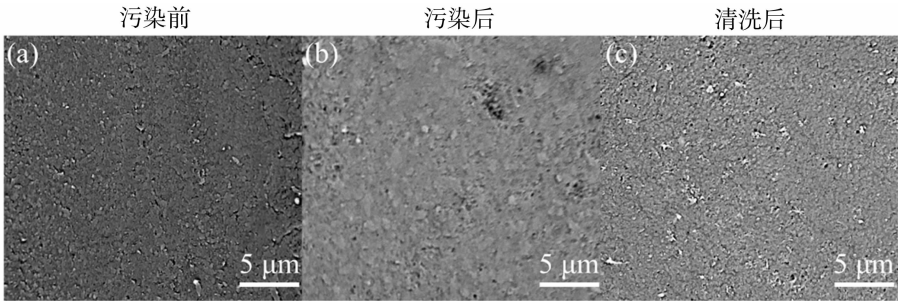


图 11 膜 M2 在 BSA 溶液中循环过滤三次后膜表面 SEM 图

Fig. 11 SEM images of the membrane M2 surface after three filtration cycles in BSA solution

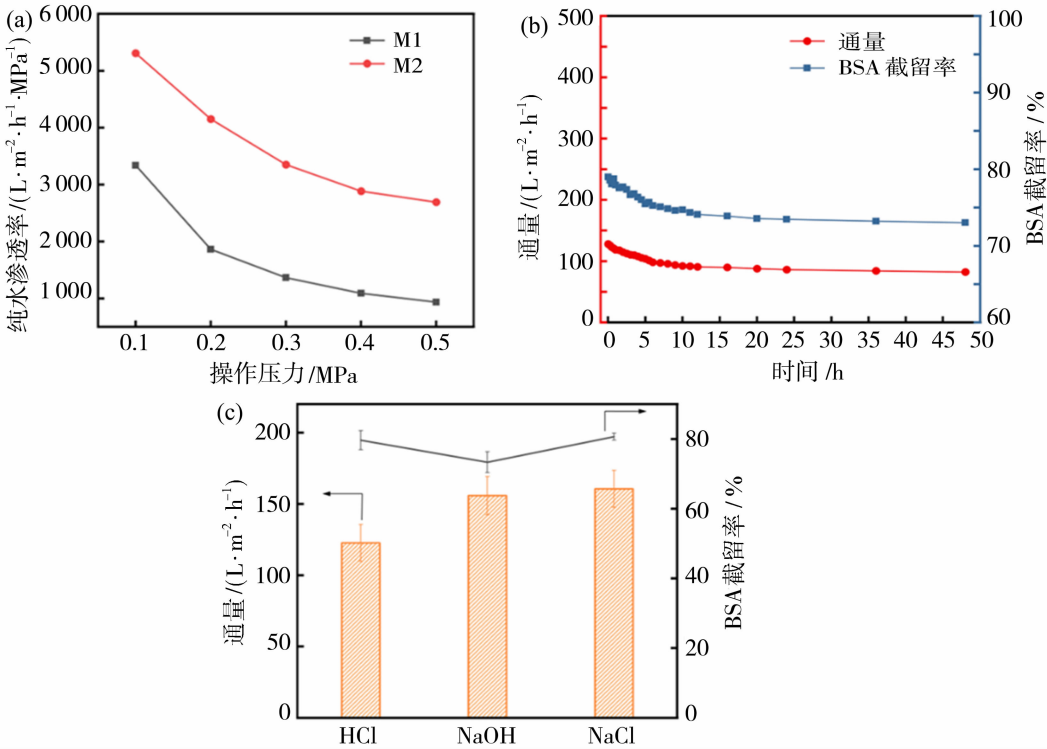


图 12 操作压力对膜性能影响(a);膜 M2 长期运行稳定性和分离性能(b);不同环境条件处理后膜 M2 性能(c)

Fig. 12 Effect of operating pressure on permanence of membranes (a); long-term stability and separation performance of membrane M2 (b); the performance of membrane M2 after treatment under different environmental conditions (c)

透率随操作压力升高均呈下降趋势;但膜 M2 在压力范围内的纯水渗透率始终高于膜 M1 且衰减幅度更缓。这说明 ZIF-8 颗粒可以通过支撑作用抑制 GO 片层压实,使膜保持稳定的水传输通道与更高的渗透性能。由图 12(b)可知,在连续过滤 48 h 的运行过程中,膜通量在初期出现较明显衰减;在运行 24~48 h 时,衰减趋势减缓并趋于稳定。这说明膜在长时间运行中具有较好的通量保持能力。同时,BSA 截留率在整个测试过程中保持在较高水平,仅呈现轻微波动,表明膜的分离性能稳定,未出现明显的结构变化。该结果说明,膜 M2 在长周期过滤条件下具备良好的运行稳定性,可满足较长时间连续运行的需求。从图 12(c)可以看出,经不同化学条件处理后,膜的通量仍维持在较高水平,且 BSA 截留率整体保持稳定。说明膜 M2 在不同环境中具有较好的耐受性和化学稳定性,改性层在化学作用下未发生明显失活或剥离,从而保障了膜的分离性能。

3 结 论

本研究以 PDA 为媒介共价接枝 GO,GO 含氧基团作为配位位点,促进 ZIF-8 原位生长,成功制备出 PVDF-GO/ZIF-8 改性中空纤维膜,得到以下结论:

1) 经 XPS、ATR-FTIR 及 SEM 表征证实,中空纤维膜成功负载 GO/ZIF-8 纳米材料,形成稳定的颗粒-片层复合结构。水接触角和 Zeta 电位测试结果表明,GO 接枝显著提升膜的亲水性和电负性;引入 ZIF-8 后,对膜的亲水性和电负性无显著影响。

2) 引入 ZIF-8 后,显著减缓了仅 GO 改性带来的通量损失并提升了分离性能:与膜 M1 相比,膜 M2 的纯水通量提升了 62.5%;随着 ZIF-8 负载量增加,膜对 BSA 的截留率逐渐提升,最高为 89.69%。

3) 抗污染测试结果表明,GO 的引入通过增强水化层效应和静电排斥作用显著提高膜的抗污染性能。稳定性测试结果表明,ZIF-8 赋予 GO 膜良好的结构稳定性与抗压性;在不同环境中具有较好的耐受性和化学稳定性。

PVDF-GO/ZIF-8 中空纤维膜有效解决了原始膜易污染和氧化石墨烯改性膜稳定性欠佳的问题,为水处理中空纤维膜的抗污染性和稳定性提升提供了新的思路和参考。

参考文献:

- [1] Li X, Mo Y, Qing W, *et al.* Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review [J]. *J Membr Sci*, 2019, 591: 117317.
- [2] Cheng L, Zhou Z, Li L, *et al.* PVDF/MOFs mixed matrix ultrafiltration membrane for efficient water treatment [J]. *Front Chem*, 2022, 10: 985750.
- [3] Ghobadi M A, Hemmati A. Improved water purification by PVDF ultrafiltration membrane modified with GO-PVA-NaAlg hydrogel [J]. *Sci Rep*, 2023, 13 (1): 8076.
- [4] 王海涛, 张皓冰, 奥 德, 等. Cu(tpa)/PVDF 杂化超滤膜的制备及性能研究 [J]. *膜科学与技术*, 2021, 41 (1): 40-49.
- [5] Liu G, Jin W, Xu N. Graphene-based membranes [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(15): 5016-5030.
- [6] 奥 德, 张皓冰, 吕美婵, 等. MOF-199@GO 改性 PVDF 荷电纳滤膜的制备及其性能 [J]. *化工学报*, 2020, 71(S2): 297-305.
- [7] Yang Q, Su Y, Chi C, *et al.* Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation [J]. *Nat Mater*, 2017, 16(12): 1198-1202.
- [8] Moghadam F, Zhai M, Zouaoui T, *et al.* Hybrid graphene oxide membranes with regulated water and ion permeation channels via functional materials [J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2023, 40: 100907.
- [9] Chen X, Wang H. Graphene oxide patchwork membranes [J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(3): 226-227.
- [10] Banjerdteerakul K, Moghadam F, Peng H, *et al.* Smoothing the wrinkle formation and improving dye rejection performance in porous graphene oxide membranes using high surface curvature hollow fiber substrates [J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121763.
- [11] Zhang W, Xu H, Xie F, *et al.* General synthesis of ultrafine metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrahigh-flux nanofiltration membrane [J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 471.
- [12] Dai H, Yuan X, Jiang L, *et al.* Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective [J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 441: 213985.
- [13] Mahmoodi N M, Oveisi M, Taghizadeh A, *et al.* Synthesis of pearl necklace-like ZIF-8@chitosan/PVA

- nanofiber with synergistic effect for recycling aqueous dye removal [J]. Carbohydr Polym, 2020, 227: 115364.
- [14] Wang Z, Zhu J, Xu S, *et al.* Graphene-like MOF nanosheets stabilize graphene oxide membranes enabling selective molecular sieving [J]. J Membr Sci, 2021, 633: 119066.
- [15] 常娜, 高翌寰, 杨丹培, 等. 基于反向扩散法的纳米 ZIF-8 改性 PVDF 膜及其在纳滤膜制备中的应用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 30-38.
- [16] Zhang X, Wang H, Yao R, *et al.* Growing ZIF-L seeds in graphene oxide interlayers towards synthesizing efficient cation sieving membranes [J]. J Membr Sci, 2024, 701: 122718.
- [17] Wu Y, Xu Y, Ma F, *et al.* Optimization of hollow ZIF-8/GO composite imprinted membrane synthesis by polyphenol etching technique and study of its selective separation performance for ribavirin [J]. Desalination, 2025, 613: 119066.
- [18] Akhundzadeh Tezerjani A, Halladj R, Askari S. Different view of solvent effect on the synthesis methods of zeolitic imidazolate framework-8 to tuning the crystal structure and properties [J]. RSC Adv, 2021, 11(32): 19914-19923.
- [19] Shen K, Zhang L, Chen X, *et al.* Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals [J]. Science, 2018, 359(6372): 206-210.
- [20] Chen Y, Wu L, Yao W, *et al.* Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide/MgAl-layered double hydroxide coating via microstructural optimization for anti-corrosion micro-arc oxidation coatings of magnesium alloy [J]. J Mater Sci Technol, 2022, 130: 12-26.
- [21] 武成远, 崔振宇. 具有“刚性-柔性”双重协同抗污染功效 PVDF 膜表面微结构的设计及抗污染性能 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 140-149.
- [22] Wu X, Zhang H, Yin Z, *et al.* ZIF-8/GO sandwich composite membranes through a precursor conversion strategy for H₂/CO₂ separation [J]. J Membr Sci, 2022, 647: 120291.
- [23] Chen X, He Y, Fan Y, *et al.* Nature-inspired polyphenol chemistry to fabricate halloysite nanotubes decorated PVDF membrane for the removal of wastewater [J]. Sep Purif Technol, 2019, 212: 326-336.
- [24] Bian L, Shen C, Song C, *et al.* Compactness-tailored hollow fiber loose nanofiltration separation layers based on “chemical crosslinking and metal ion coordination” for selective dye separation [J]. J Membr Sci, 2021, 620: 118948.
- [25] Cravillon J, Münzer S, Lohmeier S J, *et al.* Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework [J]. Chem Mater, 2009, 21(8): 1410-1412.
- [26] Chen B, Zhu Y, Xia Y. Controlled in situ synthesis of graphene oxide/zeolitic imidazolate framework composites with enhanced CO₂ uptake capacity [J]. RSC Adv, 2015, 5(39): 30464-30471.
- [27] Moghadam F, Zhang C, Li Z, *et al.* Structurally stable hollow-fiber-based porous graphene oxide membranes with improved rejection performance by selective patching of framework defects with metal-organic framework crystals [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2025, 17(1): 1803-1812.
- [28] Chen X, Deng E, Park D, *et al.* Grafting activated graphene oxide nanosheets onto ultrafiltration membranes using polydopamine to enhance antifouling properties [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(42): 48179-48187.
- [29] Zhang W H, Yin M J, Zhao Q, *et al.* Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport [J]. Nat Nanotechnol, 2021, 16(3): 337-343.
- [30] 王海涛, 杨丹培, 吕美婵, 等. MOF-5/聚偏氟乙烯混合基质膜的制备及抗有机污染性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6): 57-64, 70.
- [31] Chong J Y, Wang B, Mattevi C, *et al.* Dynamic microstructure of graphene oxide membranes and the permeation flux [J]. J Membr Sci, 2018, 549: 385-392.
- [32] Wang J, Wang Y, Zhu J, *et al.* Construction of TiO₂@ graphene oxide incorporated antifouling nanofiltration membrane with elevated filtration performance [J]. J Membr Sci, 2017, 533: 279-288.
- [33] Amiri S, Asghari A, Harifi-Mood A R, *et al.* Polyvinyl alcohol and sodium alginate hydrogel coating with different crosslinking procedures on a PSf support for fabricating high-flux NF membranes [J]. Chemosphere, 2022, 308(2): 136323.

Preparation of GO/ZIF-8 modified PVDF hollow fiber membranes and investigation of antifouling performance

*LIU Zihao*¹, *WANG Haitao*¹, *CHANG Na*², *LIU Peng*³,
*GENG Huibin*⁴, *LIU Enbin*¹, *XU Yinong*³,
*LI Zhonghua*³, *CHEN Donggen*³

- (1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
3. Zhejiang Jinmo Environmental Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China;
4. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow-fiber membranes are widely used in the field of water treatment, but it is prone to membrane fouling in the actual operation process, which restricts its long-term stable operation. The current research shows that the membrane modified by graphene oxide (GO) nanomaterials has excellent anti-fouling performance, but there will be problems such as membrane flux decline and structural instability. In this study, PVDF-GO / ZIF-8 composite membrane was successfully prepared by using polydopamine (PDA) as the covalent grafting medium, grafting GO as the modified layer, and GO oxygen-containing groups as the coordination sites to promote the in-situ growth of ZIF-8, and the membrane filtration performance and stability were improved. The experimental results showed that GO grafting significantly enhanced the hydrophilicity and electronegativity of the membrane. Using bovine serum albumin (BSA) as the model pollutant, the water flux recovery rate of the GO membrane increased from 57.01% to 79.65%, and the antifouling performance was enhanced. After the introduction of ZIF-8, the pure water flux increased from 334.35 L/(m² · h) of GO membrane to 558.65 L/(m² · h). At the same time, the composite membrane still maintained the high-throughput recovery rate in the pollution cycle filtration experiment, and showed better compression resistance and operational stability, which provided the new idea for the preparation of high-performance separation membrane for water treatment.

Key words: PVDF hollow fiber membrane; ultrafiltration; graphene oxide; ZIF-8; antifouling performance

(上接第 170 页)

explanations (SHAP) and partial dependence plot (PDP) analyses, the non-linear influence of key parameters, such as operating time and feed concentration, was elucidated. Furthermore, a Bayesian optimization framework was constructed to achieve multi-objective collaborative optimization. Under the optimal conditions—a feed chamber NH₄⁺-N concentration of 52 mmol/L, an operating time of 28.0 h, and a driving-to-target ion concentration ratio (ρ) of 1.92—the removal and recovery rates reached 92.28% and 88.03%, respectively. This research demonstrates that ML methods can effectively address the non-linear coupling characteristics of complex environmental processes, providing a robust foundation for the intelligent operation of novel environmental protection systems.

Key words: ammonia nitrogen recovery; machine learning; membrane; coupled system